

訂正版

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年5月8日 (08.05.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2003/037956 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 63/08, 63/88,
C08K 3/26, 5/52, 5/527, C08L 67/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011287
- (22) 国際出願日: 2002年10月30日 (30.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-335443
2001年10月31日 (31.10.2001) JP
特願 2002-7839
2002年1月16日 (16.01.2002) JP
10/132,578
2002年4月25日 (25.04.2002) US
- (71) 出願人: 吳羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都 中央区 日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山根 和行 (YAMANE,Kazuyuki); 〒974-8686 福島県 いわき市錦町落合16 吳羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 三浦 広光 (MIURA,Hiromitsu); 〒974-8686 福島県 いわき市錦町落合16 吴羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 小野 利彦 (ONO,Toshihiko); 〒974-8686 福島県 いわき市錦町落合16 吴羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 中島 順司 (NAKAJIMA,Junji); 〒311-3436 茨城県 新治郡玉里村 大字上玉里18-13 吴羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内 Ibaraki (JP). 伊藤 大輔
- (74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA,Shigeaki); 〒116-0014 東京都 荒川区 東日暮里三丁目43番9号 ピュアル・シティー401号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書
- (48) この訂正版の公開日: 2004年5月21日
- (15) 訂正情報:
PCTガゼットセクションIIのNo.21/2004 (2004年5月21日)を参照

[続葉有]

(54) Title: CRYSTALLINE POLYGLYCOLIC ACID, POLYGLYCOLIC ACID COMPOSITION AND PROCESSES FOR PRODUCTION OF BOTH

(54)発明の名称: 結晶性ポリグリコール酸、ポリグリコール酸組成物、及びこれらの製造方法

WO 2003/037956 A1

(57) Abstract: A crystalline polyglycolic acid which has a difference between melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_{c_2}) of 35 °C or above and a difference between crystallization temperature (T_{c_1}) and glass transition temperature (T_g) of 40 °C or above; a process for production of polyglycolic acid modified in crystal properties which comprises subjecting crystalline polyglycolic acid to heat history at T_m plus 38 °C or above; and a polyglycolic acid composition comprising a crystalline polyglycolic acid and a heat stabilizer wherein there is a difference ($T_2 - T_1$) of 5 °C or above between the temperature (T_2) of the composition for 3% weight loss on heating and the temperature (T_1) of the crystalline polyglycolic acid for 3% weight loss on heating.

(57) 要約: 融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との差が 35 °C以上であり、かつ結晶化温度 T_{c_1} とガラス転移温度 T_g との差が 40 °C以上である結晶性ポリグリコール酸。結晶性ポリグリコール酸に、その融点 T_m + 38 °C以上の温度での熱履歴を与える結晶性が改質されたポリグリコール酸の製造方法。結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物であって、該ポリグリコール酸組成物の 3%熱重量減少温度 T_2 と、該結晶性ポリグリコール酸の 3%熱重量減少温度 T_1 との差 ($T_2 - T_1$) が 5 °C以上であるポリグリコール酸組成物。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

結晶性ポリグリコール酸、ポリグリコール酸組成物、及びこれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、結晶性などの熱的特性が改質されたポリグリコール酸（ポリグリコリドを含む）とその製造方法に関する。本発明のポリグリコール酸は、溶融加工性、延伸加工性などに優れており、例えば、シート、フィルム、繊維、プロー成形品、複合材料（多層フィルム、多層容器など）、その他の成形品などの高分子材料として好適である。

10

また、本発明は、溶融安定性に優れ、溶融時に低分子量物に起因するガスの発生が抑制されたポリグリコール酸組成物とその製造方法に関する。さらに、本発明は、ポリグリコール酸の結晶性を制御する方法に関する。

15

背景技術

ポリグリコール酸は、分子鎖中に脂肪族エステル結合を含んでいるため、土壤や海中などの自然界に存在する微生物または酵素により分解されることが知られている。近年、プラスチック製品の増大に伴い、プラスチック廃棄物の処理が大きな課題となっているが、ポリグリコール酸は、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。

20

また、ポリグリコール酸は、生体内分解吸収性を有しており、手術用縫合糸、人工皮膚などの医療用高分子材料としても利用されている（U. S. Patent No. 3,297,033）。

25

ポリグリコール酸は、グリコール酸の脱水重縮合、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重縮合、グリコール酸塩の脱塩重縮合などにより製造することができる。

また、ポリグリコール酸は、グリコール酸の二分子間環状エステル（「環状二

量体」ともいう)であるグリコリドを合成し、該グリコリドを開環重合する方法により製造することができる。グリコリドの開環重合法によれば、高分子量のポリグリコール酸(「ポリグリコリド」ともいう)を効率よく製造することができる。

5 ポリグリコール酸は、他の脂肪族ポリエステルなどの生分解性高分子材料に比べて、耐熱性、ガスバリヤー性、機械的強度等に優れているため、シート、フィルム、容器、射出成形品などとして、新たな用途展開が図られている〔特開平1
0-60136号公報(U.S. Patent No. 5,853,639に対応)、特開平10-80
990号公報(U.S. Patent No. 6,245,437に対応)、特開平10-138371
10 号公報、特開平10-337772号公報(U.S. Patent Nos. 6,001,439 and
6,159,416に対応)〕。

しかし、ポリグリコール酸の製造技術は、汎用の高分子材料に比べて充分に確立していないため、その熱的特性が必ずしも溶融加工や延伸加工などに適していない。また、ポリグリコール酸は、溶融加工時にガスを発生する傾向があるなど、
15 溶融安定性が不充分である。

ポリグリコール酸の単独重合体、及びポリグリコール酸の繰り返し単位の含有割合が高い共重合体は、結晶性の重合体である。このような結晶性ポリグリコール酸は、示差走査熱量計(DSC)を用いて、溶融状態から降温する過程で検出される結晶化温度Tc₂が高く、融点Tmと結晶化温度Tc₂との間の温度差(Tm-Tc₂)が比較的小さい。この温度差が小さい重合体は、一般に、射出成形する場合には、結晶化速度が速いため、射出サイクル率を高めることができるという利点を有している。しかし、このような重合体は、シート、フィルム、繊維などに押出成形する場合には、溶融状態から冷却する際に結晶化しやすく、非晶プリフォームが得難いので、透明な成形品を得ることが困難である。

25 また、結晶性ポリグリコール酸は、DSCを用いて、その非晶物を昇温する過程で検出される結晶化温度Tc₁とガラス転移温度Tgとの間の温度差(Tc₁-Tg)が比較的小さい。この温度差が小さい重合体は、一般に、シート、フィ

ルム、繊維などを延伸したり、延伸プロセス成形したりする場合、延伸可能な温度領域が狭いという問題がある。

そのため、従来の結晶性ポリグリコール酸を用いて、溶融加工や延伸加工する場合には、成形温度や延伸温度などの成形条件が狭い範囲に限定されるという問題があった。
5

具体的に、発明者らは、米国特許第2,668,162号明細書の実施例1に開示されている製造方法に従ってポリグリコール酸を製造し、DSCを用いて該ポリグリコール酸の熱的特性を調べたところ、融点T_mが約222℃であるのに対して、融点より30℃高温である252℃での溶融状態から10℃/分の降温速度で冷却したときの結晶化による発熱ピーク温度である結晶化温度T_{c₂}は、192℃であった。したがって、このポリグリコール酸は、その融点T_mと結晶化温度T_{c₂}との差(T_m-T_{c₂})が30℃程度である。
10

また、上記ポリグリコール酸を252℃に加熱した後、23℃に水冷却したプレスで挟み込んで冷却シートを作成したところ、シートにポリグリコール酸の結晶化が見られ、透明な非晶シートを得ることができなかった。溶融プレス後、約4℃に保った水中で急冷することにより、ようやく透明な非晶シート(非晶フィルム)を得ることができた。DSCを用いて、該非晶シートを昇温する過程で検出される結晶化温度T_{c₁}を測定したところ、約75℃であり、ガラス転移温度が約40℃であった。したがって、このポリグリコール酸は、その結晶化温度T_{c₁}とガラス転移温度T_gとの間の温度差(T_{c₁}-T_g)が35℃程度である。
20

さらに、ポリグリコール酸は、溶融安定性が充分ではなく、溶融加工時にガスを発生しやすい傾向を有している。より具体的に、従来のポリグリコール酸は、加熱時の重量減少率が3%に達するときの温度が300℃前後である。しかも、触媒失活剤、結晶核剤、可塑剤、酸化防止剤などの添加剤の多くは、ポリグリコール酸の溶融安定性を低下させることが判明した。
25

ポリグリコール酸の溶融安定性が不充分であると、射出成形、押出成形、プレス成形などの成形工程において、成形温度などの成形条件が狭い範囲に限定され、

得られた成形品の品質も低下しやすくなる。

発明の開示

本発明の目的は、結晶性などの熱的特性が改質されたポリグリコール酸及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、溶融安定性に優れ、溶融時にガスの発生が抑制されたポリグリコール酸組成物及びその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、溶融安定性に優れ、かつ結晶性などの熱的特性が改質されたポリグリコール酸組成物及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリグリコール酸の結晶性を制御する方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究した結果、ポリグリコール酸に、その融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の高温度での熱履歴を与えることにより、融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との差 ($T_m - T_{c_2}$) 及び結晶化温度 (T_{c_1}) とガラス転移温度 T_g との差 ($T_{c_1} - T_g$) を顕著に広げることができることを見出した。

従来、ポリグリコール酸は、溶融安定性が悪く、高温条件下では熱分解や着色を生じやすいと考えられていた。そのため、ポリグリコール酸を成形する場合、その融点 T_m (220°C 前後) 超過、 $T_m + 30^\circ\text{C}$ 以下の温度（例えば、約 250°C ）で溶融加工されていた。したがって、ポリグリコール酸をその融点 T_m よりはるかに高い温度で加熱処理することにより、前記の如き結晶性などの熱的特性を改質できることは、当業者といえども予期できない驚くべきことである。

本発明のポリグリコール酸は、融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との温度差が 35°C 以上、好ましくは 40°C 以上であり、結晶化温度 T_{c_1} とガラス転移温度 T_g との温度差が 40°C 以上、好ましくは 45°C 以上である。このような熱的特性が改質されたポリグリコール酸を用いることにより、透明性に優れたフィルムやシート、繊維などを容易に得ることができ、延伸加工も容易となる。

さらに、結晶性ポリグリコール酸に熱安定剤を添加したポリグリコール酸組成物であって、熱安定剤となる化合物を選択することにより、該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度 T_1 との差($T_2 - T_1$)が5℃以上であるポリグリコール酸組成物の得られることが見出された。
5

ポリグリコール酸に熱履歴を与える前記方法と、熱安定剤を添加する方法とを併用すると、熱的特性が改質されるとともに、溶融安定性が改善されたポリグリコール酸組成物を得ることができる。また、ポリグリコール酸に、その融点 T_m 超過、 $T_m + 100$ ℃以下の温度範囲内で熱履歴を与えることにより、該ポリグ
10 リコール酸の結晶化温度 T_{c_2} などの結晶性を任意に制御することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸であって、

(a) 示差走査熱量計を用いて、10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から10℃/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差($T_m - T_{c_2}$)が35℃以上であり、かつ

(b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_1} と、当該過程で検出される熱量曲線の2次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差($T_{c_1} - T_g$)が40℃以上であることを特徴とする結晶性ポリグリコール酸が提供される。
20

また、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸に、その融点 $T_m + 38$ ℃以上の温度での熱履歴を与えることを特徴とする、

25 (a) 示差走査熱量計を用いて、10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から10℃/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピー

クの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差 ($T_m - T_{c_2}$) が 35°C 以上であり、かつ

(b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを 10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_1} と、当該過程で検出される熱量曲線の 2 次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差 ($T_{c_1} - T_g$) が 40°C 以上である

結晶性ポリグリコール酸の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物であって、該結晶性ポリグリコール酸が、

(a) 示差走査熱量計を用いて、10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から 10°C/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差 ($T_m - T_{c_2}$) が 35°C 以上であり、かつ

(b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを 10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_1} と、当該過程で検出される熱量曲線の 2 次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差 ($T_{c_1} - T_g$) が 40°C 以上の結晶性ポリグリコール酸であり、さらに、

(c) 該ポリグリコール酸組成物の 3% 热重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の 3% 热重量減少温度 T_1 との差 ($T_2 - T_1$) が 5°C 以上であることを特徴とするポリグリコール酸組成物が提供される。

さらにまた、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物であって、該ポリグリコール酸組成物の 3% 热重量減少温度 T_2 と、該結晶性ポリグリコール酸の 3% 热重量減少温度 T_1 との差 ($T_2 - T_1$) が 5°C 以上であることを特徴とするポリグリコール酸組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物に、該結晶性ポリグリコール酸の融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱履歴を与えることを特徴とする、

(i) 示差走査熱量計を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差 $(T_m - T_{c_2})$ が 35°C 以上である結晶性ポリグリコール酸を含有し、かつ

(ii) 該ポリグリコール酸組成物の 3% 熱重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の 3% 熱重量減少温度 T_1 との差 $(T_2 - T_1)$ が 5°C 以上である
ポリグリコール酸組成物の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸に、その融点 T_m 超過、 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で $1 \sim 100$ 分間の熱履歴を与えて、該ポリグリコール酸の結晶性を制御する方法が提供される。

15

図面の簡単な説明

図1は、本発明の熱的特性が改質されたポリグリコール酸のDSCによる熱量曲線の説明図である。図1(a)は、昇温過程での吸熱ピーク(T_m)を示し、図1(b)は、降温過程での発熱ピーク(T_{c_2})を示し、図1(c)は、昇温過程での2次転位点(T_g)、発熱ピーク(T_{c_1})、及び吸熱ピーク(T_m)を示す。

図2は、従来のポリグリコール酸のDSCによる熱量曲線の説明図である。図2(a)は、昇温過程での吸熱ピーク(T_m)を示し、図2(b)は、降温過程での発熱ピーク(T_{c_2})を示し、図2(c)は、昇温過程での2次転位点(T_g)、発熱ピーク(T_{c_1})、及び吸熱ピーク(T_m)を示す。

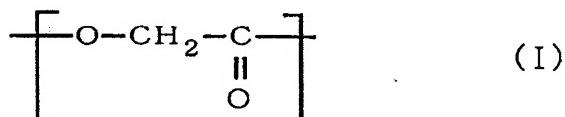
図3は、高温での熱履歴を与えられたポリグリコール酸が单一の吸熱ピークを有し(a)、それに対して、比較的低温での熱履歴を与えられたポリグリコール

酸が2つに分裂した吸熱ピークを有すること（b）を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

1. ポリグリコール酸

5 本発明のポリグリコール酸は、式（I）

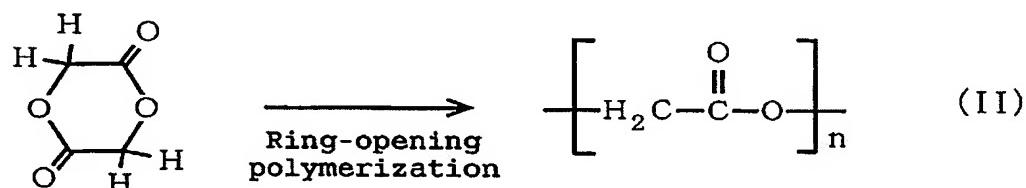


で表される繰り返し単位を有する単独重合体または共重合体である。

ポリグリコール酸の式（I）で表される繰り返し単位の含有割合は、好ましくは55重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。式（I）で表される繰り返し単位の含有量が少なすぎると、ポリグ
10 リコール酸が本来有するガスバリヤー性、耐熱性、結晶性などの特性が損なわれる。

本発明のポリグリコール酸は、融点を有する結晶性ポリマーである。このようなポリグリコール酸は、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステル、またはグリコール酸塩を重縮合する方法により製造することができる。

15 また、ポリグリコール酸は、式（II）



に示されるように、グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリドを開環重合することにより製造することができる。

開環重合は、少量の触媒の存在下に行なうことが好ましい。触媒としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化スズ（例えば、二塩化スズ、四塩化スズなど）、有機カルボン酸スズ（例えば、オクタン酸スズ、オクチル酸スズ）などのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジル

コニウム系化合物；ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物；などを挙げることができる。

特に、シート、フィルム、繊維などの成形物で、高い強度が求められる場合には、ポリグリコール酸の合成法として、比較的高分子量体が得られやすいグリコリドの開環重合法を採用することが好ましい。グリコリドを単独で開環重合することにより、ポリグリコール酸の単独重合体（即ち、ポリグリコリド）を得ることができる。

ポリグリコール酸としてグリコール酸の共重合体を製造するには、グリコリドやグリコール酸などのモノマーと各種コモノマーとを共重合させる。コモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン（即ち、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオン）、ラクチド、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン-2-オン（即ち、p-ジオキサノン）、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げができる。グリコリドとグリコール酸を併用してもよい。

これの中でも、共重合させやすく、物性に優れた共重合体が得られやすい点で、ラクチド、カプロラクトン、トリメチレンカーボネート、p-ジオキサノン、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オンなどの環状化合物；乳酸などのヒドロキシカルボン酸などが好ましい。

コモノマーは、全仕込みモノマーの通常45重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で使用する。コモノマーの割合が大

きくなると、生成する重合体の結晶性が損なわれやすくなる。ポリグリコール酸は、結晶性が失われると、耐熱性、ガスバリヤー性、機械的強度などが低下する。

結晶性ポリグリコール酸の重合装置としては、押出機型、パドル翼を持った縦型、ヘリカルリボン翼を持った縦型、押出機型やニーダー型の横型、アンプル型、
5 管状型、平板型（四角形、特に、長方形）など様々な装置の中から、適宜選択することができる。

重合温度は、実質的な重合開始温度である120℃から300℃までの範囲内で目的に応じて設定することができる。重合温度は、好ましくは130～250℃、より好ましくは140～220℃、特に好ましくは150～200℃である。重
10 合温度が高くなりすぎると、生成したポリマーが熱分解を受けやすくなる。

重合時間は、2分間～50時間、好ましくは3分間～30時間、より好ましくは5分間～18時間の範囲内である。重合時間が短すぎると、重合が充分に進行し難く、長すぎると、生成ポリマーが着色しやすくなる。

ポリグリコール酸は、シート、フィルム、ボトルなどに成形するために、重合後、固体を粒度の揃ったペレットの形状に賦形することが好ましい。ペレット化工程において、ポリグリコール酸の溶融温度を制御することにより、プロセスの大幅な変更を伴うことなく結晶性の制御されたポリグリコール酸を得ることができる。
15

2. 改質ポリグリコール酸

20 本発明の結晶性ポリグリコール酸は、DSCを用いて、10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点T_mと、溶融状態から10℃/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₂}との差(T_m-T_{c₂})が35℃以上である。

25 また、本発明の結晶性ポリグリコール酸は、DSCを用いて、非晶フィルムを10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₁}と、当該過程で検出される熱量曲線の2

次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差 ($T_{c_1} - T_g$) が 40°C 以上である。

本発明の熱的性質を表す数値は、メトラー社製の示差走査熱量計 (DSC; TC10A) を用いて測定した値である。より具体的な測定法に照らして説明すると、本発明における融点 T_m とは、DSCを用いて、窒素雰囲気下、50°Cから 10°C/分の昇温速度で加熱したときに、熱量曲線に表われる結晶の融解による吸熱ピークの極大点を示す温度を意味する [図1 (a)]。

本発明における結晶化温度 T_{c_2} とは、DSCを用いて、窒素雰囲気下、結晶の融解ピークが消失する融点より 30°C 高い温度まで、50°Cから 10°C/分の昇温速度で加熱し、その温度で 2 分間保持した後、10°C/分の降温速度で冷却した場合に、熱量曲線に表われる結晶化による発熱ピークの極大点を示す温度を意味する [図1 (b)]。

本発明における結晶化温度 T_{c_1} とは、ポリグリコール酸を 240°C で 30 秒間予熱した後、5 MPa の圧力で 15 秒間加圧してフィルム (シート) を作成し、このフィルムを直ちに氷水に投じて冷却して得た透明な固体状態の非晶フィルムを、DSCにより、窒素雰囲気下、-50°Cから 10°C/分の昇温速度で加熱した場合に、熱量曲線に表われる結晶化による発熱ピークの極大点を示す温度を意味する [図1 (c)]。

本発明におけるガラス転移温度 T_g とは、ポリグリコール酸を 240°C で 30 秒間予熱した後、5 MPa の圧力で 15 秒間加圧してフィルム (シート) を作成し、このフィルムを直ちに氷水に投じて冷却して得た透明な固体状態の非晶フィルムを、DSCにより、窒素雰囲気下、-50°Cから 10°C/分の昇温速度で加熱した場合に、熱量曲線に表われる 2 次転移点 (オンセット) の温度を意味する [図1 (c)]。

本発明における結晶性等の熱的特性が改質されたポリグリコール酸は、融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との間の温度差 ($T_m - T_{c_2}$) が、35°C 以上、好ましくは 40°C 以上、より好ましくは 50°C 以上、特に好ましくは 60°C 以上の結晶

性ポリグリコール酸である。この温度差が小さすぎると、ポリグリコール酸の溶融加工時、溶融状態から冷却する際に結晶化しやすく、透明なシート、フィルム、繊維などを得ることが困難になる。この温度差は、ポリグリコール酸を押出加工する場合には、大きいほど好ましい。この温度差の上限は、ポリグリコール酸の組成にもよるが、通常 100°C 程度であり、多くの場合 90°C 程度である。

本発明における熱的特性が改質されたポリグリコール酸は、昇温過程での結晶化温度 T_{c_1} とガラス転移温度 T_g との間の温度差 ($T_{c_1} - T_g$) が、40°C 以上、好ましくは 45°C 以上、特に好ましくは 50°C 以上である。この温度差が小さすぎると、ポリグリコール酸から成形したフィルム、シート、繊維などを延伸するときやポリグリコール酸を延伸ブロー成形するときなどの延伸加工において、延伸可能な温度領域が狭くなり、適正な成形条件を設定することが困難になる。この温度差が大きいほど、延伸可能な温度領域が広くなり、延伸加工しやすくなる。この温度差の上限は、通常 65°C、多くの場合 60°C 程度である。

3. 改質ポリグリコール酸の製造方法

前記の如き結晶性等の熱的特性が改質されたポリグリコール酸は、ポリグリコール酸に、その融点 T_m より 38°C 以上の高温で熱履歴を与えることにより製造することができる。熱履歴温度は、好ましくは融点 T_m より 40°C 以上の温度である。熱履歴温度の上限は、通常、融点 $T_m + 100$ °C の温度である。熱履歴温度は、融点 $T_m + 38$ °C から $T_m + 100$ °C までの温度範囲が好ましく、 $T_m + 40$ °C から $T_m + 80$ °C までの温度範囲がより好ましく、 $T_m + 45$ °C から $T_m + 70$ °C までの温度範囲が特に好ましい。

ポリグリコール酸が単独重合体 ($T_m =$ 約 222°C) の場合には、熱履歴温度は、好ましくは 262 ~ 322°C、より好ましくは 265 ~ 310°C、特に好ましくは 270 ~ 300°C である。

熱履歴温度が低すぎると、融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との温度差を充分に大きくすることが困難になる。熱履歴温度が高くなるにつれて、融点 T_m と結晶化温度 T_{c_2} との温度差が大きくなるものの、その温度差はやがて飽和傾向を示す

ため、過度に高温にする必要はなく、熱分解や着色の発生などを考慮して、322℃以下とすることが望ましい。同様に、熱履歴温度が低すぎると、結晶化温度T_{C₁}とガラス転移温度T_gとの間の温度差を充分に大きくすることが困難になる。

5 ポリグリコール酸の融点T_mを超える高温で過剰な熱履歴を与えると、熱分解や着色を招きやすくなるので、短時間に熱履歴を与えることが好ましい。熱履歴を与える時間は、好ましくは1～100分間、より好ましくは2～30分間の範囲内である。熱履歴を与える時間が短すぎると、熱履歴が不充分となって、結晶性などの熱的特性が充分に改質されなくなることがある。

10 ポリグリコール酸に熱履歴を与える時期は、特に限定されず、重合時、重合後のペレット化時、成形時などにおいて、適宜実施することができる。また、同じポリグリコール酸に対して、複数回の熱履歴を与えてよい。

15 ポリグリコール酸に熱履歴を与える具体的な方法としては、例えば、(i)重合時に生成重合体を熱履歴温度までに加熱する方法、(ii)ポリグリコール酸を熱履歴温度で溶融混練する方法、(iii)ポリグリコール酸を熱履歴温度で溶融押出してペレット化する方法、(iv)成形温度を熱履歴温度に調整する方法、(v)これらを組み合わせた方法などが挙げられる。

これらの中でも、ポリグリコール酸を熱履歴温度で溶融混練する方法や、ポリグリコール酸を熱履歴温度で溶融押出してペレット化する方法などが好ましい。

20 ペレット化する方法では、ポリグリコール酸の溶融温度を制御することにより、プロセスの大幅な変更を伴うことなく結晶性の制御されたポリグリコール酸を得ることができる。ポリグリコール酸を熱履歴温度で溶融混練する方法では、その後、通常の溶融温度（単独重合体の場合、230～250℃程度）でペレット化することができる。

25 結晶性ポリグリコール酸の溶融安定性を向上させつつ、熱履歴を与える方法としては、

(1) グリコリドを溶融状態で開環重合する工程、

(2) 生成したポリマーを溶融状態から固体状態に変換する工程、及び

(3) 所望により、固体状態でさらに固相重合する工程

によりポリグリコール酸を調製し、次いで、

(4) 固体状態の結晶性ポリグリコール酸を、その融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上、好ま

5 しくは $T_m + 38^\circ\text{C}$ から $T_m + 100^\circ\text{C}$ までの温度範囲内で溶融混練する工程に
より熱履歴を与える方法が望ましい。

本発明において、固相重合とは、ポリグリコール酸の融点未満の温度で加熱することにより、固体状態を維持したままで熱処理する操作を意味する。この固相重合により、未反応モノマー、オリゴマーなどの低分子量成分が揮発・除去される。固相重合は、好ましくは 1~100 時間、より好ましくは 2~50 時間、特に好ましくは 3~30 時間で行われる。

本発明の製造方法によれば、ポリグリコール酸の結晶性などの熱的特性を改質することができる。従来のポリグリコール酸単独重合体を例にとると、図 2 に示すように、DSC による昇温過程で検出される融点 T_m が約 220°C であり [図 2 (a)]、降温過程で検出される結晶化温度 T_{c_2} が約 190°C であり [図 2 (b)]、昇温過程で検出される結晶化温度 T_{c_1} が約 74°C であり [図 2 (c)]、昇温過程で検出されるガラス転移温度 T_g が約 39°C である [図 2 (c)]。

これに対して、ポリグリコール酸単独重合体に高温での熱履歴を与えると、図 1 に示すように、その融点 T_m は、約 220°C で実質的に変動がないけれども [図 1 (a)]、結晶化温度 T_{c_2} が例えば 150°C にまで大幅に低下し [図 1 (b)]、結晶化温度 T_{c_1} が例えば 95°C にまで上昇し [図 1 (c)]、ガラス転移温度 T_g は、約 39°C で実質的に変動していない [図 1 (c)] ポリグリコール酸を得ることができる。

また、ポリグリコール酸単独重合体に 250°C 程度の比較的低い温度で熱履歴を与えると、再度、融点 T_m を測定した場合、図 3 (b) に示すように、融解による吸熱ピークが 2 つに分裂したり、ショルダーが表われる。これに対して、ポリグリコール酸単独重合体に例えば 260~300°C 程度の高温の熱履歴を与え

ると、再度、融点 T_m を測定した場合、図3(a)に示すように、融解による吸熱ピークが単一になる。したがって、結晶性ポリグリコール酸に充分な熱履歴が与えられたことは、その融点 T_m の吸熱ピークの形状を測定することによっても確認することができる。

5 4. ポリグリコール酸の結晶性の制御方法

結晶性ポリグリコール酸に、その融点 T_m 超過、 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で1~100分間の熱履歴を与えると、該ポリグリコール酸の結晶性を制御することができる。

重合時の熱履歴が融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 未満の温度の場合、重合後に溶融してペレット化する時に $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱履歴を与えると、熱履歴温度を調整することにより、結晶化温度を調整することができる。したがって、一つの重合方法で、射出成形や押出成形など様々な成形方法に適した結晶化温度を有するポリグリコール酸を作り分けることが可能になる。

ポリグリコール酸の結晶性を制御する好ましい方法としては、

- 15 (1) グリコリドを溶融状態で開環重合する工程、
(2) 生成したポリマーを溶融状態から固体状態に変換する工程、及び
(3) 所望により、固体状態でさらに固相重合する工程

によりポリグリコール酸を調製し、次いで、

- 20 (4) 固体状態の結晶性ポリグリコール酸を加熱下に溶融混練する工程により熱履歴を与える方法を挙げることができる。

この工程(4)において、加熱温度を制御することにより、結晶性が制御されたポリグリコール酸を得ることができる。加熱は、ポリグリコール酸の融点にもよるが、通常、 T_m 超過、 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で行われる。ポリグリコール酸単独重合体の場合には、 220°C 超過、 320°C 以下の温度範囲内で加熱される。

加熱温度と結晶性との関係は、DSCにより結晶化温度 T_{c_2} を測定することにより簡単に確認することができる。DSCを用いる加熱温度の決定方法は、極

少量の試料と短い時間で求めることができるため、開発や工程管理に有効な手段となりうる。

5. 溶融安定性ポリグリコール酸組成物

本発明では、結晶性ポリグリコール酸に熱安定剤を添加することにより、溶融安定性に優れたポリグリコール酸組成物を得ることができる。即ち、本発明によれば、結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物であって、該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度 T_2 と、該結晶性ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度 T_1 との差($T_2 - T_1$)が5℃以上であるポリグリコール酸組成物が提供される。

また、結晶性ポリグリコール酸と安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物に、該結晶性ポリグリコール酸の融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱履歴を与えることにより、

(i) DSCを用いて、10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から10°C/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差($T_m - T_{c_2}$)が35°C以上である結晶性ポリグリコール酸を含有し、かつ

(ii) 該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度 T_1 との差($T_2 - T_1$)が5℃以上である
20 ポリグリコール酸組成物を製造することができる。

さらに、上記熱履歴により、溶融安定性に優れるとともに、DSCにより非晶フィルムを10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_1} と、当該過程で検出される熱量曲線の2次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差($T_{c_1} - T_g$)が40°C以上の結晶性ポリグリコール酸を得ることができる。

このような溶融安定性に優れ、結晶性が改質されたポリグリコール酸は、

(1) グリコリドを溶融状態で開環重合する工程、

(2) 生成したポリマーを溶融状態から固体状態に変換する工程、及び

(3) 所望により、固体状態でさらに固相重合する工程

によりポリグリコール酸を調製し、次いで、

(4) 固体状態の結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを混合し、該結晶性ポリ

5 グリコール酸の融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度、好ましくは $T_m + 38^\circ\text{C}$ から $T_m + 100^\circ\text{C}$ までの温度範囲内で溶融混練する工程により熱履歴を与える方法により好適に得ることができる。

ポリグリコール酸は、溶融安定性が充分ではなく、溶融加工時にガスを発生しやすい傾向を有している。従来のポリグリコール酸は、加熱時の重量減少率が 3 % に達するときの温度が 300°C 前後である。しかも、触媒失活剤、結晶核剤、可塑剤、酸化防止剤などの添加剤の多くは、ポリグリコール酸の溶融安定性を低下させる。

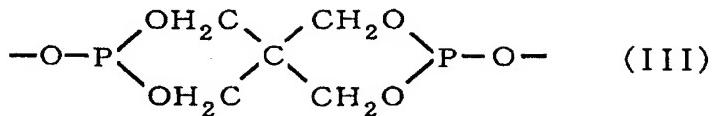
したがって、ポリグリコール酸の溶融安定性を向上させるには、ポリグリコール酸に添加して組成物としたとき、該ポリグリコール酸組成物の 3 % 熱重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の 3 % 熱重量減少温度 T_1 との間の温度差 ($T_2 - T_1$) が 5°C 以上になるような熱安定剤を選択する必要がある。

このような熱安定剤は、従来からポリマー用の酸化防止剤として知られている化合物の中から選択することができるが、ポリマーの熱安定剤として用いられていなかった重金属不活性剤や触媒失活剤、核剤などの中からも選択することができる。

熱安定剤としては、重金属不活性化剤、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも 1 つの水酸基と少なくとも 1 つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、炭酸金属塩などが好ましい。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

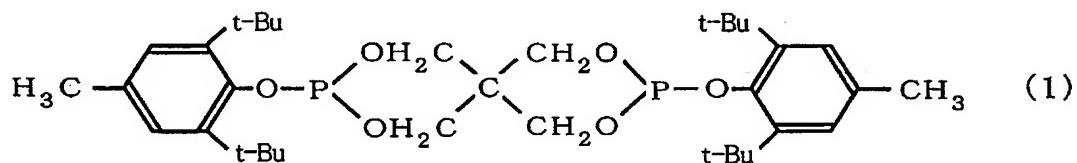
ホスファイト系酸化防止剤などのリン系化合物の多くは、むしろポリグリコール酸の溶融安定性を阻害する作用を示すことが判明した。これに対して、下記式

(III)

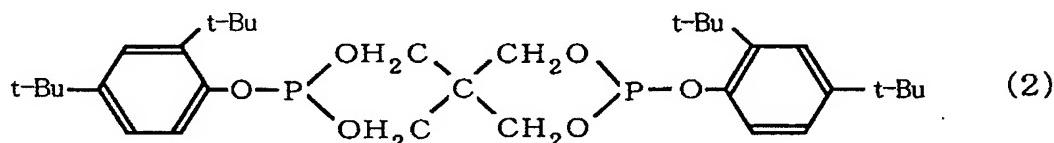


で表されるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルは、特異的にポリグリコール酸の溶融安定性を向上させる作用を示す。

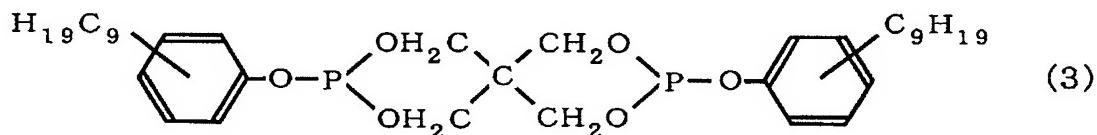
このようなペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルの具体例としては、式（1）



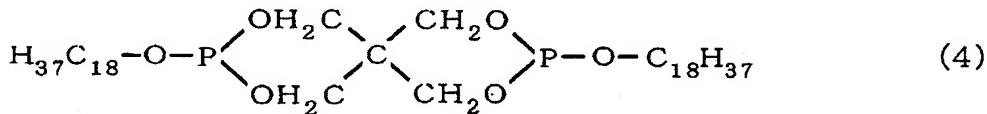
5 で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、式（2）



で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、式（3）



で表されるホスファイト系酸化防止剤、及び式（4）

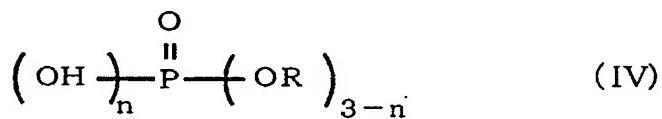


10 で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイトが挙げられる。

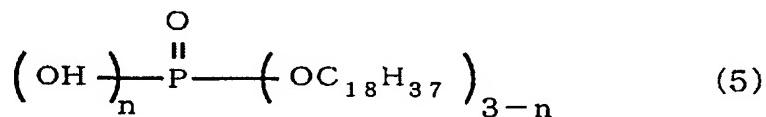
これらの中でも、前記式（1）で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト及び前記式（4）で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデ

シル) ホスファイトは、少量の添加でも、ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度を顕著に高める作用を有するため特に好ましい。

また、リン系化合物の中では、式(IV)



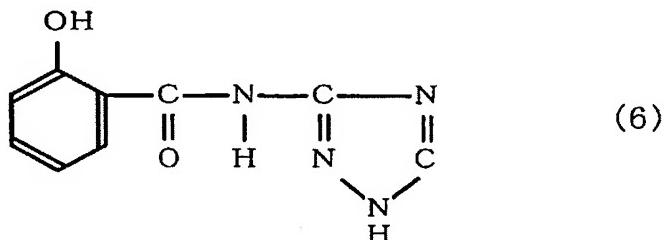
で表される少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物が好ましい。長鎖アルキルの炭素原子数は、8~24個の範囲が好ましい。このようなリン化合物の具体例としては、式(5)



$$n = 1 \text{ or } 2$$

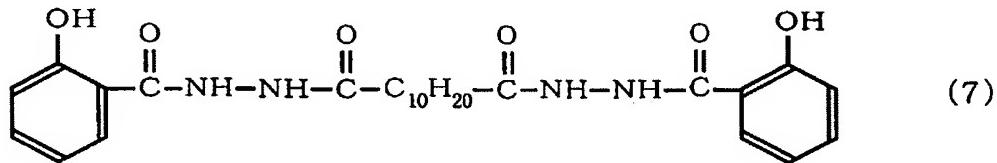
で表されるモノまたはジーステアリルアシッドホスフェートが挙げられる。

重金属不活性剤としては、例えば、式(6)



で表される2-ヒドロキシ-N-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イル-

10 ベンズアミド、及び式(7)



で表されるビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジン]ドデカン二酸が挙げられる。

炭酸金属塩としては、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどが挙げられる。

これらの熱安定剤の配合割合は、結晶性ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.003~3重量部、より好まし

くは0.005～1重量部である。熱安定剤は、極少量の添加でも溶融安定性の改善効果のあるものが好ましい。熱安定剤の配合量が多すぎると、効果が飽和したり、透明性を阻害するなどの不都合を生じるおそれがある。

6. 成形加工及び用途

5 本発明の結晶性ポリグリコール酸及びポリグリコール酸組成物は、溶融加工時の熱安定性が著しく改良されており、成形加工時の温度範囲も広いので、フィルム、シート、繊維、その他の押出成形物、射出成形物、中空成形物などの各種成形物に容易に成形加工することができる。フィルムとしては、延伸フィルムや熱収縮性フィルムが好ましい。シートは、真空成形や圧空成形などのシート成形法により、トレイやカップなどの容器に二次成形加工することができる。中空成形物としては、ブロー容器や延伸ブロー容器などがある。

本発明のポリグリコール酸組成物は、溶融安定性が顕著に優れているので、以下、主として該組成物について説明するが、本発明の結晶性ポリグリコール酸も該組成物と同様に成形加工を行い、同様の用途に適用することができる。

15 フィルムは、一般に、ポリグリコール酸組成物からなるペレットをTダイなどのフラットダイ、あるいはサーキュラーダイから溶融押出することにより製造される。

延伸フィルムは、該組成物からなるペレットを溶融押出してシートを作製し、該シートを冷却しながら延伸するか、あるいは冷却後、必要に応じて再加熱して20 延伸し、次いで、必要に応じて熱固定することにより製造される。製膜法としては、フラットダイを用いてシートを溶融押出し、次いで、ロール法、テンター法、またはこれらの方法を組み合わせて、該シートを一軸延伸、逐次二軸延伸、または同時二軸延伸する方法が挙げられる。また、サーキュラーダイを用いて、インフレーション法により二軸延伸する方法も採用することができる。

25 延伸フィルムは、単層でもよいが、必要に応じて、他の樹脂層や紙などと積層することができる。積層法としては、ラミネート加工、コーティング、共押出などがある。アルミニウム蒸着などのドライプロセスも適用することができる。

ラミネート加工には、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどが含まれる。コーティングには、延伸フィルムの表面に防湿コートや防湿ラミネートなどを施す方法が含まれる。

- 5 共押出による積層では、本発明の組成物層を中間層として、他の樹脂層を内外層に配置することが好ましい。層構成としては、例えば、外層／中間層／内層の少なくとも三層構成があり、各層間には、必要に応じて接着層を配置してもよい。共押出後に延伸する場合には、積層体の全体が延伸されるので、外層及び内層を構成する樹脂として、延伸が容易な熱可塑性樹脂が選択される。
- 10 また、外層または内層には、所望の機能に応じて、例えば、シール可能な樹脂、耐衝撃性や耐アビューズ性、耐熱性（例えば、耐ボイル性、耐レトルト性）などに優れた樹脂を配置することができる。外層、中間層、及び内層は、所望により、それぞれ複数層にすることができる。

15 ラミネート加工による積層体としては、例えば、以下のような層構成のものが挙げられる。

- 1) 外層／中間層／内層
- 2) 外層／中間層／防湿コート層
- 3) 外層／中間層／防湿コート層／内層
- 4) 防湿コート層／外層／中間層／内層

20 5) 防湿コート層／外層／中間層／防湿コート層

6) 防湿コート層／外層／中間層／防湿コート層／内層

外層、中間層、及び内層は、それぞれ単層でもよいが、多層であってもよい。各層間には、必要に応じて接着剤層が配置される。これらの積層フィルムにおいて、その一部もしくは全部を構成する層に延伸フィルムを含み、かつ、延伸フィルムの少なくとも一つが本発明の組成物からなる延伸フィルムであることが好ましい。ガスバリヤ性などの観点から、中間層フィルムが、本発明の組成物からなる延伸フィルムであることがより好ましい。また、アルミニウム蒸着層などの金

属若しくは金属酸化物などの蒸着層を最外層や中間層などに付加的に配置することができる。

本発明のポリグリコール酸組成物からのフィルムは、未延伸フィルムであるより、延伸フィルムである方がフィルム強度や光学的特性などの観点から好適である。

熱収縮性フィルムは、延伸フィルムを熱固定しないか、あるいは熱固定条件を調整することにより製造することができる。熱収縮性フィルムは、包材用フィルムとして好適に用いられるが、その他に、スプリットヤーンなどの紐材としても使用することができる。

10 フィルムは、食品、雑貨、生理用品、医用器材、工業用部品、電子部品、精密機器などの包材用フィルム、または農業用フィルムなどに使用される。包材用フィルムは、バッグ、パウチなど袋状に成形加工してもよい。フラットフィルムや広幅のインフレーションフィルムから切り開いたフィルムは、センターシームによりチューブ状にしてから、袋状に成形加工してもよい。また、フィルムは、袋状に形成しながら、内容物を充填することができる自動包装機に適用してもよい。

15 シートは、ポリグリコール酸組成物からなるペレットをフラットダイまたはサーキュラーダイからシート状に溶融押出することにより製造される。シートは、単層でもよいが、必要に応じて他の樹脂層や紙などと積層して使用される。シートは、フィルムよりも比較的厚みのある各種包材に適用することができる。シートは、真空成形などのシート成形法により、絞り比の比較的浅いトレー、絞り比の比較的深いカップなどの容器に二次加工することができる。

20 積層シートの層構成としては、前述の積層フィルムと同様の層構成を挙げることができる。ラミネート加工により積層体を製造する場合には、各層をシートにすることができるが、外層、内層、中間層などのいずれか1つ以上を延伸フィルムとすることが可能である。ガスバリヤ性の観点から、中間層を本発明のポリグリコール酸組成物層とすることが好ましい。各層間には、必要に応じて接着剤層を配置することができる。また、蒸着層を付加することができる。

射出成形物は、ポリグリコール酸組成物からなるペレットを射出成形用金型を装着した射出成形機に供給し、射出成形することにより製造することができる。

射出成形物は、ポリグリコール酸の生分解性を活かす用途に使用する場合には、

ポリグリコール酸単独から形成されるが、必要に応じて、他の樹脂層で被覆する

5 こともできる。射出成形物としては、例えば、日用雑貨品（例えば、食器、箱・
ケース類、中空ボトル、台所用品、植木用ポット）、文房具、電化製品（各種キ
ャビネット等）、レンジ用容器、カップ用容器などに用いられる。

繊維としては、ポリグリコール酸を含む生分解性樹脂からなる糸、例えば、釣

糸にすることができる。ポリグリコール酸からなる熱可塑性樹脂は、比較的硬い

10 ので、これを芯層にし、他の熱可塑性樹脂、例えば、比較的柔らかい生分解性樹
脂を鞘層にした複合糸にすることが好ましい。

中空成形物としては、ガスバリヤ性を有する中空容器（例えば、ボトル）があ

る。中空成形物としては、延伸ブロー容器が好ましい。延伸ブロー容器の製造方

法としては、特開平10-337771号公報に開示されている方法などを採用

15 することができる。

中空成形物には、ポリグリコール酸組成物からなる単層の容器があるが、他の

樹脂層との多層容器とすることができます。多層容器の場合には、一般に、ガスバ

リヤ性に優れたポリグリコール酸組成物層が中間層に配置される。したがって、

多層容器の層構成としては、外層／中間層／内層の少なくとも三層構成があり、

20 必要に応じて、各層間に接着剤層を配置することができる。

中空成形物の用途としては、例えば、炭酸飲料、清涼飲料、果樹飲料、ミネラ

ルウォーターなどの飲料用容器；食品用容器；醤油、ソース、ケチャップ、マヨ

ネーズ、食用油、これらの混合物などの調味料用容器；ビール、日本酒、ウイス

キー、ワインなどの酒類用容器；洗剤用容器；化粧品用容器；農薬用容器；ガソ

25 リン用容器；アルコール用容器；などが挙げられる。

ポリグリコール酸組成物層を中間層とし、必要に応じて接着剤層を介して、そ

の両側に高密度ポリエチレン樹脂層を配置した容器は、ガソリンタンクとしても

使用可能である。耐熱性や透明性など要求する用途には、例えば、両側にホモポリプロピレン樹脂やコポリプロピレン樹脂などのポリプロピレン樹脂層を配置した容器にしてもよい。また、ポリエステル樹脂／ポリグリコール酸組成物／ポリエステル樹脂からなる少なくとも三層構成を有し、適宜、他の熱可塑性樹脂層や接着層を配置した層構成の容器は、ガスバリヤ性や透明性に優れているため、ビールなどのボトルとして好適である。中間層をポリエステル樹脂とポリグリコール酸組成物とのブレンド物で追加形成してもよい。このように、ポリグリコール酸組成物と共に押出あるいは共射出される別の熱可塑性樹脂とのブレンド物は、目的とする用途の特性に特別な不都合を来たさない限り、中間層、表面層、接着層としてよく用いられる。これらブレンド物を使用することは、リサイクルなど環境にとって有用である。

本発明のポリグリコール酸組成物は、発泡体に成形することができる。また、積層体や多層体において、ポリグリコール酸組成物層を発泡体層とすることができる。

以上の如き各種成形物において、層を構成する樹脂中に乾燥剤、吸水剤などを配合してもよい。また、積層体や多層体などにおいて、脱酸素剤含有層を配置することができる。積層体や多層体において、必要に応じて用いられる接着剤層には、エポキシ化ポリオレフィンなど特開平10-138371号公報に記載の接着剤などが用いられる。

20

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性等の測定法は、下記のとおりである。

(1) D S C 測定

25 热的性質は、メトラー社製の示差走査熱量計T C 1 0 Aを用いて測定した。測定中は、乾燥窒素を50ml／分で流して、窒素雰囲気で行った。サンプルは、約10mg用い、アルミニウムパンに入れて測定した。

融点 T_m は、サンプルを50℃から10℃/分の昇温速度で加熱して測定した。結晶化温度 T_{c_2} は、サンプルを結晶の融解ピークが消失する融点より30℃高い温度まで50℃から10℃/分の昇温速度で加熱し、その温度で2分間保持した後、10℃/分の降温速度で冷却して測定した。ただし、-50℃から昇温して融点 T_m 及び結晶化温度 T_{c_2} を測定した場合には、その旨を明記した。

結晶化温度 T_{c_1} は、サンプルを240℃で30秒間予熱した後、5MPaの圧力で15秒間加圧してフィルム（シート）を作成し、このフィルムを直ちに氷水に投じて冷却して透明な固体状態の非晶フィルムを得、この非晶フィルムをサンプルとして、-50℃から10℃/分の昇温速度で加熱して測定した。このとき、ガラス転移温度 T_g も測定した。溶融エンタルピーは、結晶化温度 T_{c_2} と結晶化ピーク面積とから求めた。

（2）熱重量減少温度の測定

メトラー社製の熱重量分析機TC11を用い、30℃で6時間以上真空乾燥したサンプル20mgを白金パンに入れ、乾燥窒素10ml/分の雰囲気下で50℃から400℃まで10℃/分で昇温し、その間の重量減少率を測定した。測定開始時の重量から3%減少したときの温度を3%熱重量減少温度とした。

〔実施例1〕

グリコリドの開環重合により合成したポリグリコール酸（融点 $T_m=222^\circ\text{C}$ 、結晶の溶融エンタルピー=71J/g）10mgをアルミニウムパンに仕込み、50ml/分の乾燥窒素雰囲気下、50℃から所定温度まで10℃/分の速度で昇温した（第一加熱）。所定温度で2分間保持した後、10℃/分の速度で50℃まで降温した（第一冷却）。第一加熱時の結晶溶解に起因する吸熱ピークから融点 T_m を求め、第一冷却時の結晶化に起因する発熱ピークから結晶化温度 T_{c_2} を求めた。所定温度を240、250、260、270、280、290、300℃と変えたときの結晶化温度 T_{c_2} と結晶化ピーク面積から求めた結晶化エンタルピー（J/g）を含む測定結果を表1に示す。

表1

実験番号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
熱履歴 所定温度(℃)	240	250	260	270	280	290	300
融点Tm(℃)	222	222	222	222	222	222	222
結晶化温度 Tc ₂ (℃)	193	191	185	162	139	142	141
溶融エンタルピー -(J/g)	67	69	74	63	59	56	62
Tm-Tc ₂	29	31	37	60	83	80	81

表1の結果から、ポリグリコール酸に熱履歴を与えることにより、結晶化温度Tc₂を制御することができる事が分かる。ポリグリコール酸に260℃以上、5好ましくは270～300℃の熱履歴を与えることにより、融点Tmと結晶化温度Tc₂との間の温度差を大きくすることができる事が分かる。

[実施例2]

実施例1と同じポリグリコール酸を270℃で溶融し、水冷プレスでシートに成形するとともに冷却した。その結果、透明なシートが得られ、該シートを延伸10することが可能であった。

[比較例1]

溶融温度を250℃に変えたこと以外は、実施例2と同様にポリグリコール酸を溶融し、水冷プレスでシートに成形するとともに冷却した。得られたシートは、結晶化のため不透明であり、延伸することができなかった。水冷プレスを氷水冷却プレスに変えたところ、ようやく透明なシートが得られたが、延伸することは困難であった。

[実施例3]

グリコリドの開環重合により合成したポリグリコール酸(融点Tm=222℃、結晶の溶融エンタルピー=71J/g)10mgをアルミニウムパンに仕込み、

50m1／分の乾燥窒素雰囲気下、-50℃から所定温度Aまで10℃／分の速度で昇温した（第一加熱）。所定温度で2分間保持した後、10℃／分の速度で-50℃まで降温した（第一冷却）。再び、-50℃から所定温度Bまで10℃／分の速度で昇温した（第二加熱）。所定温度Bで2分間保持した後、10℃／分の速度で-50℃まで降温した（第二冷却）。第一加熱と第二加熱の所定温度A及びBを、それぞれ250℃と250℃、250℃と280℃、280℃と250℃と変えて実験を行った。

各々の第一加熱、第一冷却、第二加熱、第二冷却における融点T_m及び結晶化温度T_{c₂}を表2に示す。

10

表2

実験番号	第一熱履歴 所定温度A (℃)	第二熱履歴 所定温度B (℃)	第一熱履歴 加熱時の 融点T _m (℃)	第一熱履歴 冷却時の 結晶化温度 T _{c₂} (℃)	第二熱履歴 加熱時の 融点T _m (℃)	第二熱履歴 冷却時の 結晶化温度 T _{c₂} (℃)
3-1	250	250	222	190	221	189
3-2	250	280	222	188	220	148
3-3	280	250	222	148	221	149

第一加熱と第二加熱の所定温度A及びBがそれぞれ250℃と250℃の場合（実験番号3-1）は、融点T_mと結晶化温度T_{c₂}との間の温度差が35℃未

15 満と小さいが、第一加熱と第二加熱の所定温度A及びBをそれぞれ250℃と280℃（実験番号3-2）、及び280℃と250℃（実験番号3-3）とした場合には、融点T_mと結晶化温度T_{c₂}との間の温度差が70℃以上に大きくなる。

[実施例4]

20 グリコリド100gと4mgの二塩化スズ2水和塩をガラス製試験管に投入し、200℃で1時間攪拌した後、3時間静置して閉環重合を行った。重合終了後、

冷却してから生成ポリマーを取り出し、粉碎し、アセトンで洗浄した。その後、
30℃で真空乾燥してポリマーを回収した。次いで、このポリマーを280℃に
設定した(株)東洋精機製作所製ローラミキサー付きラボプラストミルに投入し、
10分間溶融混練した。得られたポリグリコール酸(融点T_m=222℃、結晶
5の溶融エンタルピー=71J/g)10mgをアルミニウムパンに仕込み、50
mJ/minの乾燥窒素雰囲気下、-50℃から250℃まで10℃/分の速度で昇
温した(第一加熱)。所定温度で2分間保持した後、10℃/分の速度で-50℃
まで降温した(第一冷却)。第一加熱及び第一冷却における融点T_m及び結晶化
温度T_{c2}は、それぞれ220℃及び150℃であり、両者間の温度差は、70℃
10となつた。

[比較例2]

実施例4において、溶融混練温度を280℃から240℃に変えたこと以外は、
実施例4と同様にして、ポリグリコール酸に熱履歴を与えた。その結果、第一加
熱及び第一冷却における融点T_m及び結晶化温度T_{c2}は、それぞれ223℃お
15より190℃であり、両者間の温度差は33℃であった。

[実施例5]

グリコリド100gと4mgの二塩化スズ2水和塩をガラス製試験管に投入し、
200℃で1時間攪拌した後、3時間静置して開環重合を行った。重合終了後、
冷却してから生成ポリマーを取り出し、粉碎し、アセトンで洗浄した。その後、
30℃で真空乾燥してポリマーを回収した。次いで、このポリマーを280℃に
設定した(株)東洋精機製作所製ローラミキサー付きラボプラストミルに投入し、
10分間溶融混練した。得られたポリグリコール酸(融点T_m=222℃、結晶
20の融解エンタルピー=71J/g)を240℃で30秒間予熱した後、5MPa
で15秒間加圧してフィルムを作成し、このフィルムを直ちに氷水に投じて冷却
25して透明な固体状態のフィルムを得た。このフィルムをDSCにより窒素雰囲気
下、-50℃から10℃/分で昇温させて結晶化温度T_{c1}を測定したところ、
95℃であった。また、ポリグリコール酸のガラス転移温度T_gは、39℃であ

った。結果を表3に示す。

[比較例3]

実施例5において、溶融混練温度を280℃から240℃に変えたこと以外は、実施例5と同様にして、ポリグリコール酸に熱履歴を与えることにより、フィルムを作製した。このフィルムをDSCにより窒素雰囲気下、-50℃から10℃/分で昇温させて結晶化温度 T_{C_1} を測定したところ、74℃であった。また、ポリグリコール酸のガラス転移温度 T_g は、39℃であった。結果を表3に示す。

表3

	実施例5	比較例3
結晶化温度 T_{C_1} (℃)	95	74
ガラス転移温度 T_g (℃)	39	39
$T_{C_1} - T_g$	56	35

10

表3の結果から明らかなように、ポリグリコール酸に、その融点 T_m より38℃以上、好ましくは40℃以上高い温度の熱履歴を与えることにより(実施例5)、結晶化温度 T_{C_1} とガラス転移温度 T_g との間の温度差を40℃以上に大きくすることができる。

15 [実施例6]

グリコリドの開環重合により合成したポリグリコール酸(融点 $T_m = 222^\circ\text{C}$)100重量部に対して、表4に示す各種化合物0.5重量部をそれぞれ加えてハンドブレンドした後、240℃に設定した(株)東洋精機製作所製ローラミキサー付きラボプラストミルに投入し、10分間溶融混練した。得られた各ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度を測定した。結果を表4に示す。

表4

実験番号	添加剤	3%熱重量減少 温度(℃)	無添加ポリマー との差(T_2-T_1) (℃)
6-1	無添加	304.7	-
6-2	白艶華	312.7	8.0
6-3	SrCO ₃	310.0	5.3
6-4	CDA-1	322.0	17.3
6-5	CDA-6	327.3	22.6
6-6	PEP-36	340.5	35.8
6-7	AX-71	317.2	12.5
6-8	NA-21	292.7	-12.0
6-9	NA-30	288.7	-16.0
6-10	MgO	276.7	-28.0
6-11	ミズカラライザ DS	304.7	0.0
6-12	ステアリン酸 Ca	292.7	-12.0
6-13	NA-10	284.5	-20.2
6-14	NA-11	290.3	-14.4
6-15	パインクリystal KM-1500	253.0	-51.7
6-16	Al ₂ O ₃	276.3	-28.4
6-17	SiO ₂	299.7	-5.0
6-18	Hp-10	300.8	-3.9
6-19	2112	270.5	-34.2
6-20	PN-400	283.3	-21.4
6-21	PEP-8	335.8	31.1

(脚注)

- (1) 白艶華：白石工業株式会社製の炭酸カルシウム、
 5 (2) SrCO₃：関東化学株式会社製、
 (3) CDA-1：旭電化工業株式会社製の2-ヒドロキシ-N-1H-1, 2,
 4-トリアゾール-3-イルーベンズアミド [式(6)の化合物；商品名アデカ]

スタブCDA-1]、

(4) CDA-6：旭電化工業株式会社製のビス〔2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジン〕ドデカン二酸〔式(7)の化合物；商品名アデカスタブCDA-6〕、

5 (5) PEP-36：旭電化工業株式会社製のサイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト〔式(1)の化合物；商品名アデカスタブPEP-36〕、

(6) AX-71：旭電化工業株式会社製のモノօrジーステアリルアシッドホスフェート〔式(5)の化合物；商品名アデカスタブAX-71〕、

10 (7) NA-21：旭電化工業株式会社製の結晶核剤、ビス(2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-6-ヒドロキシ-12H-ジベンゾー[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン-6-オキシド)水酸化アルミニウム塩(商品名アデカスタブNA-21)、

15 (8) NA-30：旭電化工業株式会社製の結晶核剤(複合物；商品名アデカスタブNA-30)、

(9) MgO：関東化学株式会社製、

(10) ミズカラライザDS：水澤化学工業株式会社製のNa-A型合成ゼオライト、

(11) ステアリン酸Ca：関東化学株式会社製、

20 (12) NA-10：旭電化工業株式会社製の結晶核剤、リン酸ビス(4-tert-ブチルフェニル)ナトリウム(商品名アデカスタブNA-10)、

(13) NA-11：旭電化工業株式会社製の結晶核剤、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム(商品名アデカスタブNA-11)、

25 (14) パインクリスタルKM-1500：荒川化学工業株式会社製のロジン系結晶核剤、

(15) A12O3：関東化学株式会社製、

- (16) SiO₂：関東化学株式会社製、
- (17) HP-10：旭電化工業株式会社製のホスファイト系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(商品名アデカスタブHP-10)、
- 5 (18) 2112：旭電化工業株式会社製のホスファイト系酸化防止剤、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名アデカスタブ2112)、
- (19) PN-400：旭電化工業株式会社製の可塑剤、アジピン酸系ポリエステル(商品名アデカサイザーPN-400)、
- 10 (20) PEP-8：旭電化工業株式会社製のサイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト[式(4)の化合物；商品名アデカスタブPEP-8]。
- [実施例7]
- グリコリドの開環重合により合成したポリグリコール酸(融点T_m=222℃)100重量部に対して、旭電化工業株式会社製のモノօrジーステアリルアシッドホスフェート[式(5)の化合物；商品名アデカスタブAX-71]0.1重量部を加え、ハンドブレンドした後、270℃に設定した(株)東洋精機製作所製ローラミキサー付きラボプラストミルに投入し、10分間溶融混練した。得られたポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度、融点T_m、結晶化温度20 T_c₂を測定した。結果を表5に示す。

表5

実験番号	7-1	7-2
添加剤	なし	AX-71
3%熱重量減少温度(℃)	294(T ₁)	336(T ₂)
融点T _m (℃)	222	219
結晶化温度T _c ₂ (℃)	155	170
T _m -T _c ₂	67	49

産業上の利用可能性

本発明によれば、結晶性などの熱的特性が改質されたポリグリコール酸とその製造方法が提供される。本発明の結晶性が改質されたポリグリコール酸は、溶融加工性、延伸加工性などに優れしており、シート、フィルム、繊維、プロー成形品、
5 複合材料（多層フィルム、多層容器など）、その他の成形品などの高分子材料として好適である。本発明によれば、溶融安定性に優れ、溶融時に低分子量物に起因するガスの発生が抑制されたポリグリコール酸組成物とその製造方法が提供される。また、本発明によれば、結晶性などの熱的特性が改質され、しかも溶融安定性が改善されたポリグリコール酸組成物が提供される。さらに、本発明によれば、
10 ポリグリコール酸の結晶性を制御する方法が提供される。

請求の範囲

1. 結晶性ポリグリコール酸であつて、

(a) 示差走査熱量計を用いて、10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点T_mと、溶融状態から10°C/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₂}との差(T_m-T_{c₂})が35°C以上であり、かつ

10 (b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを10°C/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₁}と、当該過程で検出される熱量曲線の2次転移点の温度として定義されるガラス転移温度T_gとの差(T_{c₁}-T_g)が40°C以上であることを特徴とする結晶性ポリグリコール酸。

15 2. 融点T_mと結晶化温度T_{c₂}との差(T_m-T_{c₂})が40°C以上であり、かつ結晶化温度T_{c₁}とガラス転移温度T_gとの差(T_{c₁}-T_g)が45°C以上である請求項1記載の結晶性ポリグリコール酸。

20 3. 融点T_mより38°C以上の高温で熱履歴を受けたものである請求項1または2記載の結晶性ポリグリコール酸。

4. 融点T_m+38°CからT_m+100°Cまでの温度範囲内で熱履歴を受けたものである請求項3記載の結晶性ポリグリコール酸。

25 5. ペレットの形態である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の結晶性ポリグリコール酸。

6. 結晶性ポリグリコール酸に、その融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱履歴を与えることを特徴とする、

(a) 示差走査熱量計を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差 $(T_m - T_{c_2})$ が 35°C 以上であり、かつ

(b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_1} と、当該過程で検出される熱量曲線の2次転移点の温度として定義されるガラス転移温度 T_g との差 $(T_{c_1} - T_g)$ が 40°C 以上である
結晶性ポリグリコール酸の製造方法。

7. 結晶性ポリグリコール酸を、その融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ から $T_m + 100^\circ\text{C}$ までの温度範囲内で溶融して熱履歴を与えた後、ペレット化する請求項6記載の結晶性ポリグリコール酸の製造方法。

8. 結晶性ポリグリコール酸を、

(1) グリコリドを溶融状態で閉環重合する工程、

(2) 生成したポリマーを溶融状態から固体状態に変換する工程、及び

(3) 所望により、固体状態でさらに固相重合する工程

により調製し、次いで、

(4) 固体状態の結晶性ポリグリコール酸を、その融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ から $T_m + 100^\circ\text{C}$ までの温度範囲内で溶融混練する工程

25 により熱履歴を与える請求項6記載の結晶性ポリグリコール酸の製造方法。

9. 結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成

物であって、該結晶性ポリグリコール酸が、

(a) 示差走査熱量計を用いて、10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点T_mと、溶融状態から10℃/分の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₂}との差(T_m-T_{c₂})が35℃以上であり、かつ

(b) 示差走査熱量計を用いて、非晶フィルムを10℃/分の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度T_{c₁}と、当該過程で検出される熱量曲線の2次転移点の温度として定義されるガラス転移温度T_gとの差(T_{c₁}-T_g)が40℃以上の結晶性ポリグリコール酸であり、さらに、

(c) 該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度T₂と、該ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度T₁との差(T₂-T₁)が5℃以上であることを特徴とするポリグリコール酸組成物。

10. 熱安定剤が、重金属不活性化剤、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、及び炭酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項9記載のポリグリコール酸組成物。

20. 11. 結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物であって、該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度T₂と、該結晶性ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度T₁との差(T₂-T₁)が5℃以上であることを特徴とするポリグリコール酸組成物。

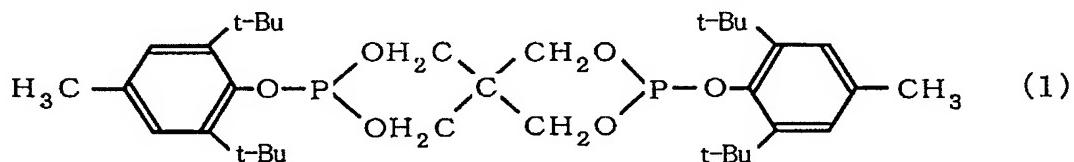
25. 12. 热安定剤の配合割合が、結晶性ポリグリコール酸100重量部に対して、0.001~5重量部である請求項11記載のポリグリコール酸組成物。

13. 热安定剤が、重金属不活性化剤、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、及び炭酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項11または12記載のポリグリコール酸組成物。

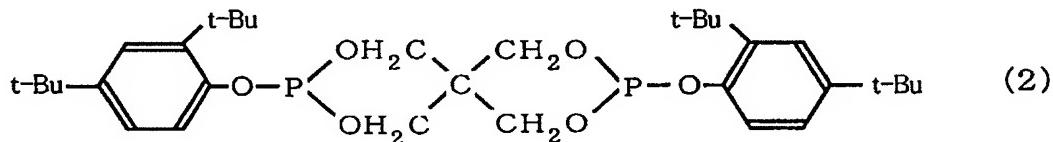
5

14. 重金属不活性剤が、2-ヒドロキシ-N-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イル-ベンズアミド、またはビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジン]ドデカン二酸である請求項13記載のポリグリコール酸組成物。

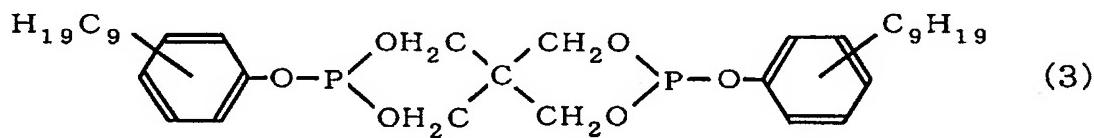
10 15. ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルが、式(1)



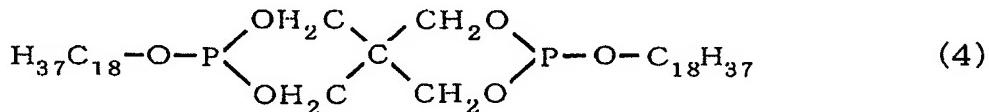
で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、式(2)



で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、式(3)

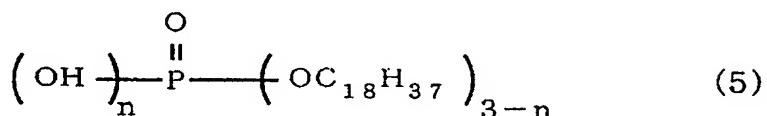


15 で表されるホスファイト系酸化防止剤、または式(4)



で表されるホスファイト系酸化防止剤である請求項13記載のポリグリコール酸組成物。

16. 少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物が、式(5)



$$n = 1 \text{ or } 2$$

で表されるモノまたはジーステアリルアシッドホスフェートである請求項13記載のポリグリコール酸組成物。

5

17. 炭酸金属塩が、炭酸カルシウムまたは炭酸ストロンチウムである請求項13記載のポリグリコール酸組成物。

18. 結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを含有するポリグリコール酸組成物に、該結晶性ポリグリコール酸の融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱履歴を与えることを特徴とする、

(i) 示差走査熱量計を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱する過程で検出される結晶の融解による吸熱ピークの極大点として定義される融点 T_m と、溶融状態から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で冷却する過程で検出される結晶化による発熱ピークの極大点として定義される結晶化温度 T_{c_2} との差 ($T_m - T_{c_2}$) が 35°C 以上である結晶性ポリグリコール酸を含有し、かつ

(ii) 該ポリグリコール酸組成物の3%熱重量減少温度 T_2 と、該ポリグリコール酸の3%熱重量減少温度 T_1 との差 ($T_2 - T_1$) が 5°C 以上であるポリグリコール酸組成物の製造方法。

20

19. 結晶性ポリグリコール酸を、

- (1) グリコリドを溶融状態で開環重合する工程、
- (2) 生成したポリマーを溶融状態から固体状態に変換する工程、及び
- (3) 所望により、固体状態でさらに固相重合する工程

により調製し、次いで、

(4) 固体状態の結晶性ポリグリコール酸と熱安定剤とを混合し、該結晶性ポリグリコール酸の融点 $T_m + 38^\circ\text{C}$ から $T_m + 100^\circ\text{C}$ までの温度範囲内で溶融混練する工程

5 により熱履歴を与える請求項 1 8 記載のポリグリコール酸組成物の製造方法。

20. 結晶性ポリグリコール酸に、その融点 T_m 超過、 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で 1 ~ 100 分間の熱履歴を与えて、該ポリグリコール酸の結晶性を制御する方法。

1 / 2

図 1

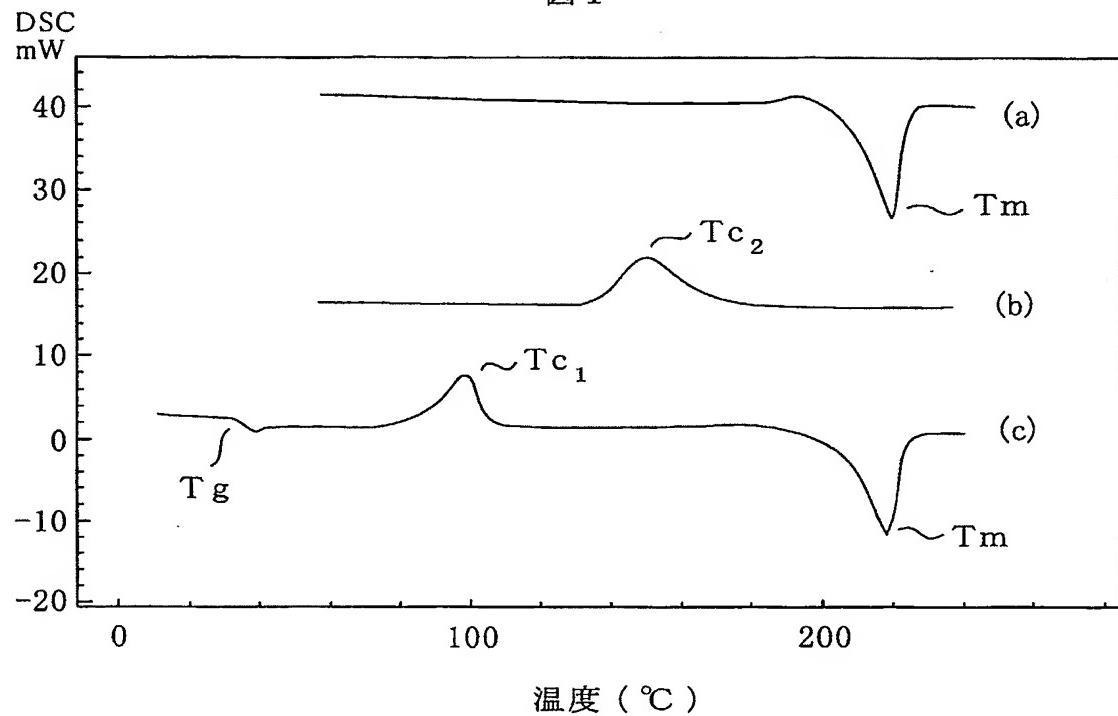
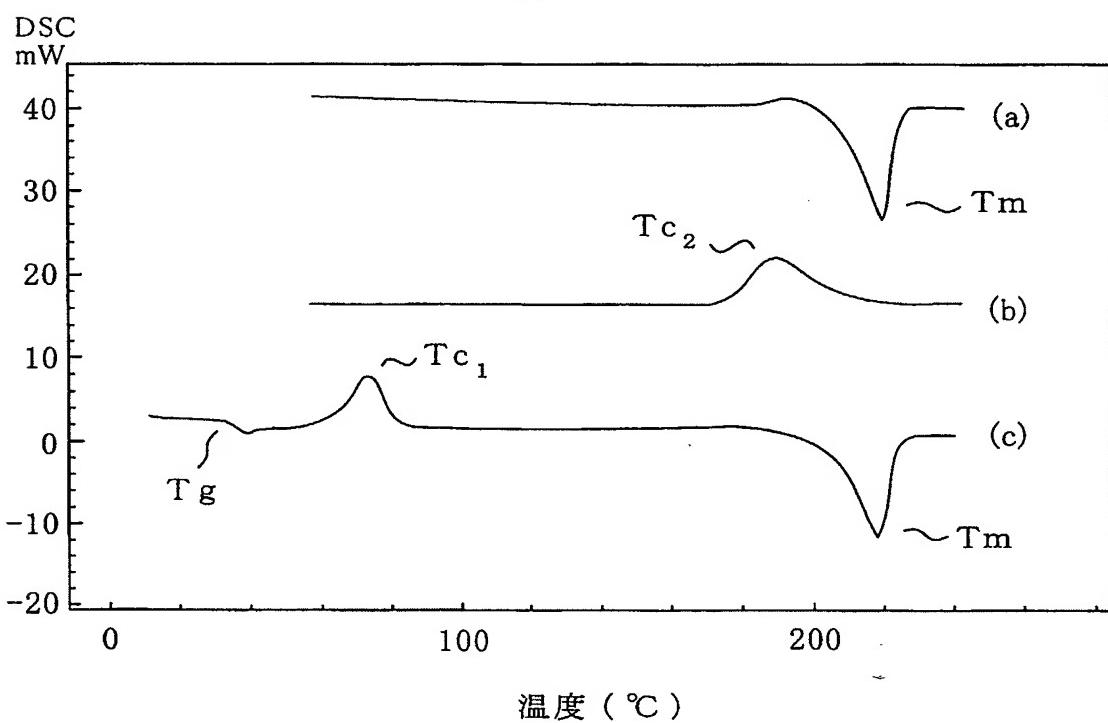
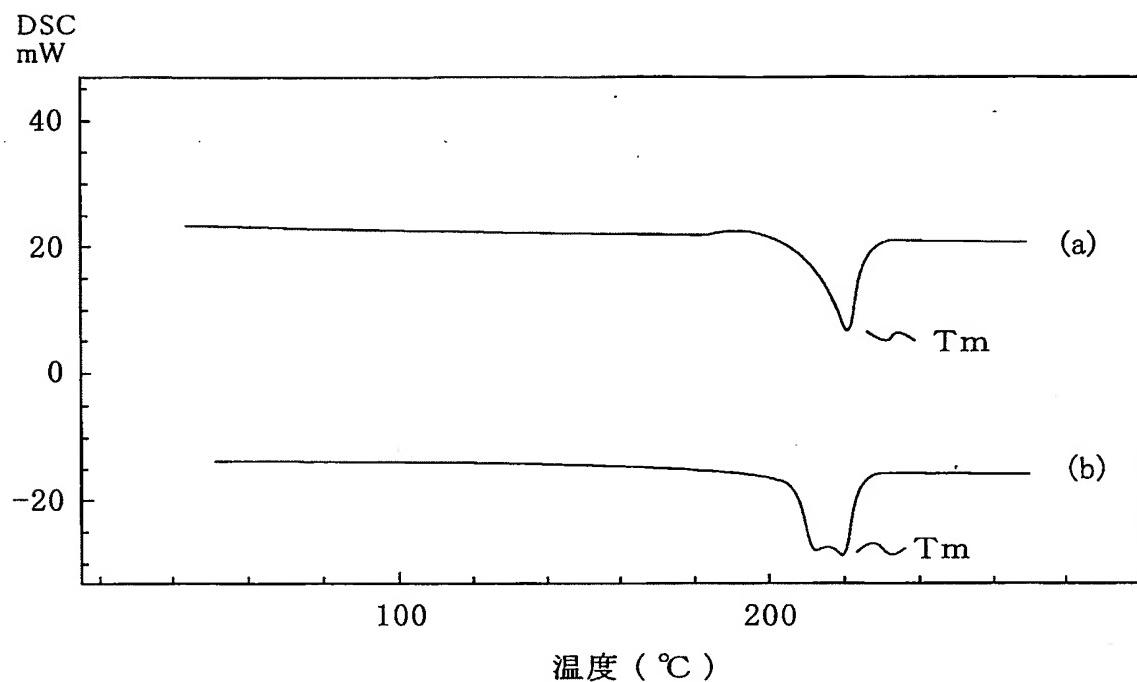


図 2



2 / 2

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/08, C08G63/88, C08K3/26, C08K5/52, C08K5/527,
C08L67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-53758 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Column 1, lines 1 to 13; column 3, lines 34 to 36 (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2002 (13.12.02)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08G 63/08, C08G 63/88, C08K 3/26, C08K 5/52,
C08K 5/527, C08L 67/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08G 63/00 - 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-53758 A (三井化学株式会社) 2000. 02. 22、第1欄第1-13行、第3欄第34-36 行 (ファミリーなし)	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 12. 02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

森川 聰



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3455